

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-227352

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.Cl.	B41N 1/14
	G03F 7/00

(21)Application number : 10-036191

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 18.02.1998

(72)Inventor : FUJIMARU KOICHI
ICHIKAWA SHIGEHICO
IKEDA NORIMASA

(54) DIRECT DRAWING TYPE WATERLESS LITHOGRAPHIC PRINTING BLOCK ORIGINAL PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a direct drawing type waterless lithographic printing original plate of high sensitivity.

SOLUTION: In the direct drawing type waterless lithography formed of a base on a heat-sensitive layer and a silicone rubber layer laminated in the above order, a compound containing hydrazo and a light and heat conversion substance are contained in molecules constituting the heat-sensitive layer. The compound containing hydrazo is an acrylic resin, and a crosslinking component is contained in the heat-sensitive layer. The glass transition temperature T_g of the heat-sensitive layer is 50°C or lower.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

***NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The straight-writing-type-water-less lithography version original edition characterized by containing the compound which has a hydrazo machine in the molecule of the compound which constitutes this sensible-heat layer on a substrate in the straight-writing-type-water-less lithography version original edition which comes to carry out the laminating of a sensible-heat layer and the silicone rubber layer one by one at least, and the light-and-heat conversion matter.

[Claim 2] The straight-writing-type-water-less lithography version original edition characterized by the compound which has a hydrazo machine according to claim 1 being an acrylic resin.

[Claim 3] The straight-writing-type-water-less lithography version original edition according to claim 1 to 2 characterized by a sensible-heat layer containing a cross-linking-agent component further.

[Claim 4] The straight-writing-type-water-less lithography version original edition according to claim 1 to 3 characterized by the glass transition temperature Tg of a sensible-heat layer being 50 degrees C or less.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-227352

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) IntCl⁶

識別記号

F I

B 4 1 N 1/14

B 4 1 N 1/14

G 0 3 F 7/00

5 0 4

G 0 3 F 7/00

5 0 4

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平10-36191

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月18日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 藤丸 浩一

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 市川 成彦

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 池田 憲正

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 直描型水なし平版印刷版原版

(57) 【要約】

【課題】 高感度の直描型水なし平版印刷版を得る。

【解決手段】 基板上に少なくとも感熱層、シリコーンゴム層をこの順に積層してなる直描型水なし平版において、該感熱層を構成する化合物の分子内にヒドラゾ基を有する化合物と光熱変換物質を含有することを特徴とする直描型水なし平版印刷版原版。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、少なくとも感熱層およびシリコーンゴム層を順次積層してなる直描型水なし平版印刷版原版において、該感熱層を構成する化合物の分子内にヒドロゾ基を有する化合物と光熱変換物質を含有することを特徴とする直描型水なし平版印刷版原版。

【請求項2】請求項1に記載のヒドロゾ基を有する化合物がアクリル系樹脂であることを特徴とする直描型水なし平版印刷版原版。

【請求項3】感熱層がさらに架橋剤成分を含有することを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【請求項4】感熱層のガラス転移温度T_gが50℃以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は湿し水を用いることなくに印刷が可能である水なし平版印刷版原版に関するものであり、特にレーザー光で直接製版できる直描型水なし平版印刷版原版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】製版用フィルムを使用しないで、原稿から直接オフセット印刷版を作製する、いわゆるダイレクト製版は、熟練度を必要としない簡易性、短時間で印刷版が得られる迅速性、多様なシステムから品質とコストに応じて選択可能である合理性などの特徴を生かして、軽印刷業界のみでなく、一般オフセット印刷、グラビア印刷の分野にも進出し始めている。

【0003】特に最近では、アブレスシステムやイメージセッター、レーザープリンターなどの出力システムの急激な進歩によって新しいタイプの各種平版印刷材料が開発されている。

【0004】これらの平版印刷版を、製版方法から分類すると、レーザー光を照射する方法、サーマルヘッドで書き込む方法、ピン電極で電圧を部分的に印加する方法、インクジェットでインキ反発層またはインキ着肉層を形成する方法などが挙げられる。なかでも、レーザー光を用いる方法は解像度、および製版速度の面で他の方式よりも優れており、その種類も多い。

【0005】このレーザー光を用いる平版印刷版はさらに、光反応によるフォトンモードタイプのものと、光熱変換を行って熱反応を起こさせるヒートモードタイプの2つに分けられる。

【0006】フォトンモードタイプとしては

- (1) フォトポリマーを用いた高感度PS版
- (2) 有機光導電体や酸化亜鉛を用いた電子写真式平版
- (3) 銀塩方式平版
- (4) 銀塩複合方式平版
- (5) 直描マスター

などがあり、ヒートモードタイプとしては

(6) 熱破壊方式平版
が挙げられる。

【0007】しかしながら、(1)の方式はレーザー光源に主としてアルゴンイオンレーザーを使用しているため装置が大型となり、また印刷版も高感度のフォトポリマーを使用しているため、印刷版の取り扱いに注意が必要で、なおかつ保存安定性も低下しやすいといった欠点がある。

10 【0008】(2)の電子写真式平版は、明室で取り扱えるといった利点はあるが、感光層の帯電後2～5分の間で暗減衰が大きくなるため、帯電後短時間で露光現像処理をする必要があり、大判サイズを高解像力で出力するのは難しい。

【0009】(3)の銀塩方式は、様々な波長のレーザーに対応した印刷版が開発されているが、銀廃液が出るのが問題となっており、また感度が高いために、取り扱いに注意を要するといった問題もある。

20 【0010】(4)の銀塩複合方式平版は、感光層上に高感度のハロゲン化銀乳剤層をアルゴンイオンレーザーで露光、現像後それをマスクとしてさらに紫外線で露光、現像を行うものである。しかし、この印刷版は露光、現像工程が2回あるため、印刷版の処理が複雑になるという問題がある。

【0011】(5)の直描マスターは、直接印刷版にレーザーで書き込むわけではないが、レーザープリンターで形成されたトナー画像をインキ着肉部として、印刷版上に転写するものである。しかし、印刷版の解像度という面では、他の方式と比較して劣っている。

30 【0012】以上のフォトンモードタイプに対して、(6)の熱破壊方式は、明室で取り扱えるという利点があり、また光源となる半導体レーザーの出力の急激な進歩によって、最近その有用性が見直されてきている。

【0013】例えば、USP5379698号明細書には、金属薄膜を感熱層として用いる直描型水なし平版印刷版が記載されているが、金属薄膜自体がレーザー光が透過するために、印刷版の感度が悪いという問題があった。このため、レーザー光の吸収率を上げるためには、反射防止層を設けなければならず、塗布工程がさらに増えて、コストがかかる結果となる。

【0014】また、特開平9-146264号公報、特開平6-199064号公報、USP5339737号公報、EP0580393号公報、特開平6-55723号公報、EP0573091号公報、USP5378580号公報、特開平7-164773号公報、USP5333705号公報、EP0644647号公報にも、にもレーザー光を光源として用いる、直描型水なし平版印刷版原版が記載されている。

50 【0015】この熱破壊方式の印刷版原版の感熱層は、

例えばレーザー光吸収化合物としてカーボンブラックを用い、熱分解化合物としてニトロセルロースを使用しており、その表面にシリコン層が塗布されている。感熱層中のカーボンブラックがレーザー光を吸収し熱エネルギーに変換され、さらにその熱で感熱層が破壊される。そして、最終的にこの部分を除去することによって、インキを着肉しないシリコンゴム層が同時に剥離され、インキの着肉する画線部となる。

【0016】しかしながら、ニトロセルロースは燃焼性が高く、レーザー照射部以外の感熱層部分にまで感熱層の破壊が及びやすく、画線部/非画線部の境界が明確でなく、現像後の網点形状が悪くなる問題。これに由来する印刷時の問題を有している。

【0017】前記問題はレーザーの照射強度を小さくしたり、感熱層組成の最適化を行う、すなわちニトロセルロースの燃焼性を抑えることで回避できる場合があるが、感度が低下する問題があった。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、ニトロセルロース化合物を感熱層中に含有する版と比較し、画線部/非画線部のエッジがシャープで、感度が向上した直描型水なし平版印刷版原版を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明は下記の構成からなる。

【0020】(1) 基板上に、少なくとも感熱層およびシリコンゴム層を順次積層してなる直描型水なし平版印刷版原版において、該感熱層を構成する化合物の分子内にヒドラゾ基を有する化合物と光熱変換物質を含有することを特徴とする直描型水なし平版印刷版原版。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明において、直描型とは、露光時にネガあるいはポジのフィルムを用いずに、印刷版上に直接記録ヘッドから、画像形成を行うことをいう。

【0022】次に、本発明の直描型水なし平版印刷版について説明する。

【0023】本発明で使用される感熱層は、レーザー光を吸収した部分の上層のシリコンゴム層との接着力が低下することが重要である。

【0024】従来の感熱層は、硝酸アンモニウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、ニトロセルロースなどのニトロ化合物が用いられてきたが、本発明ではニトロ化合物を用いず、ヒドラジン誘導体を用いる。ヒドラゾ基のN-N結合の結合解離エネルギーは共有結合の中でも際だって低く、レーザー照射による熱でヒドラゾ結合は容易に切断される。ヒドラゾ基を感熱層中に含有させることによって、ニトロセルロースを含有する版の感熱層が破壊されないような低エネルギーのレーザー光で、感熱層で爆発、燃焼、分解、気化等の反応が起きる。これにより、感熱層とシリコンゴム層との接着性が低下す

る。

【0025】本発明でいうヒドラゾ基を有する化合物は、ヒドラジンおよびその誘導体と反応する化合物により得ることができる。反応性基を有する化合物として、例えば、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、メルカプト基などの活性水素を有する化合物、エポキシ基、カルボニル基、アルデヒド基、イソシアネート基を有する化合物などが挙げられる。

【0026】本発明でいうヒドラジンおよびその誘導体を以下に示す。

【0027】(1) ヒドラジン

ヒドラジン、モノメチルヒドラジン、ジメチルヒドラジン。

【0028】(2) アルキル(アリール)ヒドラジン類
メチル基やエチル基などのアルキル基で置換したモノー、ジ置換体のアルキルヒドラジン、フェニル基、p-ニトロフェニル基、2,4-ジニトロフェニル基などのアリール基で置換したモノー、ジ置換体のアリールヒドラジン。

【0029】(3) ヒドロキシアルキル(アリール)ヒドラジン類

ヒドラジンあるいは前記アルキルヒドラジン、アリールヒドラジンとエポキシとの反応により得られる、ヒドロキシアルキル(アリール)ヒドラジン類。ヒドラジンあるいは前記アルキルヒドラジン、アリールヒドラジンとグリシジルメタクリレートなどのようなエチレン性二重結合基を有するエポキシ基含有化合物、脂肪族、脂環族エポキシ基含有化合物との反応によって得られるエチレン性二重結合基含有ヒドロキシアルキルヒドラジンおよびエチレン性二重結合基含有ヒドロキシアリールヒドラジン。

【0030】(4) ヒドラゾン、アジン類

上記アルキルヒドラジン、アリールヒドラジンとホルムアルデヒド、グリオキサールのようなアルデヒド化合物、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなカルボニル化合物との縮合反応によって得られるヒドラゾン、アジン類。

【0031】(5) ヒドラジド類

カルボン酸の水酸基をヒドラジノ基で置換したカルボン酸ヒドラジド。アクリル酸ヒドラジド、メタクリル酸ヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、マレイン酸ヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、テレフタル酸ヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、アセトンジカルボン酸ヒドラジド、アセトンジカルボン酸ジヒドラジド、セミカルバジド、セミカルバゾンなどが挙げられる。他にチオヒドラジド、スルホニルヒドラジド、カルバゼート、チオセミカルバジド、カルボヒドラジド、チオカルボヒドラジド、リン酸ヒドラジド、リン酸ジヒドラジド、チオホスホニルトリヒドラジドなどが挙げられる。これら

の中でもヒドラジン、ヒドロキシアリアルヒドラジン類、ヒドラジド類が好ましく用いられる。これらヒドラジンおよびヒドラジン誘導体はそれぞれ単独でも使用できるし、2種以上を混合して使用することもできる。

【0032】前述(1)～(5)のヒドラジンおよびその誘導体は、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、メルカプト基などの活性水素を有する化合物、エポキシ基、カルボニル基、イソシアネート基を有する化合物などとの共重合、縮合、付加およびグラフト重合、もしくは官能基にペンダントとして結合させて使用されることが好ましく、これにより主鎖および／または側鎖にヒドラゾ基を有する化合物を得ることができる。このような化合物としてはアクリル系樹脂が使用される。

【0033】以下にヒドラゾ基を有するアクリル系樹脂について詳細に示す。

【0034】ヒドラゾ基を有するアクリル系樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸等の一塩基性カルボン酸あるいはそのエステルと、前述(1)～(5)のヒドラジンおよび誘導体、これらと共重合し得る少なくとも一種の化合物と公知の方法を利用して重合させることにより得られるヒドラゾ基を有する化合物、またカルボキシル基を有するアクリル樹脂に前述(1)～(5)のヒドラジンおよび誘導体、を反応させることにより得ることができる。

【0035】この際に使用するカルボン酸あるいはそのエステルの例としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸イソプロピルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸イソブチルエステル、(メタ)アクリル酸アミルエステル、(メタ)アクリル酸ヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸オクチルエステル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸デシルエステル、(メタ)アクリル酸ドデシルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルエステルを挙げることができる。また、上記のカルボン酸あるいはそのエステルと共重合し得る化合物の例としては、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、無水マレイン酸、無水フマル酸、スチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、アクリロニトリル、ビニルトルエン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ビニルピリジンおよびN-ビニルピロリドンを挙げることができる。また、難燃性を付与するためにハロゲン等で変性されていてもよい。これらは単独であるいは2種以上併用して用いることができる。

【0036】これらヒドラゾ基を有するアクリル系樹脂は、単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

【0037】以上のようなヒドラゾ基を有する樹脂のヒドラゾ基含有量は、化合物1分子中にヒドラゾ基を2個以上有していることが好ましい。ヒドラゾ基が2個以下の場合には、印刷版の感度が低下する。

【0038】また、分子量としては300～50万が好ましく、より好ましくは400～20万である。

【0039】また、感熱層中のヒドラゾ基を有する化合物は10～95重量%が好ましく、より好ましくは20～80重量%である。

【0040】さらに、感熱層は形態保持性の向上、溶剤耐性の向上、上層のシリコーンゴム層との接着性の向上を目的とし、架橋剤を含有することが好ましい。架橋剤は、ヒドラゾ基を有する化合物と反応させてもよいし、ヒドラジド基を有していない他のポリマー、オリゴマーを感熱層に含有させた場合、その化合物と反応させてもよいし、両者ともに反応させてもよい。

【0041】このような架橋剤としては、架橋剤ハンドブック(1981年、大成社出版、山下晋三・金子東助著)に記載されているようなものがいずれも使用できる。これら架橋剤の選択は被架橋体によって好ましく選択される。本発明では、イソシアネート系、エポキシ系、アルデヒド系の架橋剤が好ましく使用される。

【0042】感熱層中の架橋剤は、0～30重量%で使用される。

【0043】また、前述したヒドラジンおよび誘導体以外に他のポリマー、オリゴマーを感熱層に含有させてもよい。

【0044】このようなポリマー、オリゴマーの例として、カルナバワックス、木ロウ、オウリキュリーロウおよびエスパルロウ等の植物ロウ、蜜ロウ、昆虫ロウ、セラミックロウおよび鯨ロウ等の動物ロウ、バルミチン酸セチル、バルミチン酸ミリシル、ステアリン酸セチルおよびステアリン酸ミリシル等の合成エステルワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、エステルワックスおよび酸化ワックスなどの石油ロウ、モルタンロウ、オゾケライトおよびセレシン等の鉱物ロウ等のワックス類、バルミチン酸、ステアリン酸、マルガリン酸およびベヘン酸等の高級脂肪酸、バルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘールアルコール、マルガニルアルコール、ミリシルアルコールおよびエイコサノール等の高級アルコール、アセトアミド、プロピオン酸アミド、バルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドおよびアミドワックス等のアミド類、ならびに、ステアリルアミン、ベヘニルアミンおよびバルミチルアミン等の高級アミン類、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸メチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリ

ル酸金属塩共重合体等のエチレン共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、ロジン樹脂、アイオノマー樹脂および石油系樹脂等の樹脂類、ジエン系コポリマー、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、イソプレンゴムおよびクロロプレン等のエラストマー類、エステルガム、ロジンマレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂および水添ロジン等のロジン誘導体、フェノール樹脂、テルペン樹脂、シクロペンタジエン樹脂および芳香族系炭化水素樹脂等の化合物を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、併用してもよい。

【0045】これらのバインダーの含有量は、感熱層に対して0～90重量%が好ましい。90重量%よりも多いと版の感度が低下しやすい。

【0046】また、シリコンゴム層と感熱層の接着を発現させるために、感熱層中にシリコンゴム接着反応成分と反応しうる化合物、官能基を含有させる必要がある。

【0047】この場合、感熱層中にヒドラゾ基と水酸基含有化合物および不飽和二重結合基とがそれぞれ独立に存在しているのではなく、ヒドラジン化合物がシリコンゴム層接着成分と反応しうる官能基を含有している方がレーザー照射部分のシリコンゴム層の剥離、脱落、除去の効果が高くなりやすく、より好ましい。例えば、上層のシリコンゴム層が付加型シリコンの場合、感熱層にエチレン性二重結合基、水酸基などを分子末端、グラフト化、ペンダント化された、ヒドラゾ基を有する化合物を用いる。また、縮合型シリコンの場合、感熱層に水酸基などを分子末端、グラフト化、ペンダント化された、ヒドラゾ基を有する化合物を用いることで達成される。

【0048】上記の他に感熱層の硬化およびシリコンゴム層との接着性の向上の点から、感熱層中に、重合可能なエチレン性二重結合を有する基を熱、光ラジカル発生剤を用い、シリコンゴム層を塗設後、加熱あるいは光照射により重合反応を進行させても良い。上記の他に添加できる化合物を以下に示す。中でもエポキシアクリレート類が特に好ましい。エチレン性不飽和二重結合を有する化合物の使用量は、感熱層に対して0～30重量%が好ましい。

【0049】(1) 多官能水酸基含有化合物とアクリル酸、メタクリル酸のエステル化物

多官能水酸基含有化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ヒドロキノン、ジヒドロキシアントラキノン、ビスフェノールA、ビスフェノール

S、レゾール樹脂、ヒポガロールアセトン樹脂、ヒドロキシスチレンの共重合体、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールアロバン、ポリビニルアルコール、セルロース、およびその誘導体、ヒドロキシアクリレート、ヒドロキシメタクリレートの重合体および共重合体が挙げられる。これらの多官能水酸基含有化合物とアクリル酸、メタクリル酸は公知の方法によりエステル化反応させることにより目的とする化合物を得ることができる。この際、1分子中に2個以上エチレン性不飽和基を含有する比率で反応させることが必要である。

【0050】(2) エポキシ化合物とアクリル酸、メタクリル酸あるいはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートを反応させたエポキシアクリレート類。

【0051】エポキシ化合物の具体例としては(1)項で記載した水酸基含有化合物にエピハロヒドリンを反応させることにより得られる化合物が挙げられる。

【0052】また、上記の水酸基含有化合物の水酸基のそれぞれにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加したものも同様に使用することができる。

【0053】これらのエポキシ化合物とアクリル酸、メタクリル酸あるいはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートを公知の方法で反応させることにより目的とするエポキシアクリレート類を得ることができる。

【0054】(3) アミン化合物とグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートあるいはアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドを反応させたもの。

【0055】アミン化合物としては、オクチルアミン、ラウリルアミン等の1価のアミン化合物、ジオキシエチレンジアミン、トリオキシエチレンジアミン、テトラオキシエチレンジアミン、ペンタオキシエチレンジアミン、ヘキサオキシエチレンジアミン、ヘプタオキシエチレンジアミン、オクタオキシエチレンジアミン、ノナオキシエチレンジアミン、モノオキシプロピレンジアミン、ジオキシプロピレンジアミン、トリオキシプロピレンジアミン、テトラオキシプロピレンジアミン、ペンタオキシプロピレンジアミン、ヘキサオキシプロピレンジアミン、ヘプタオキシプロピレンジアミン、オクタオキシプロピレンジアミン、ノナオキシプロピレンジアミン、ポリメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチルペンタミン、等の脂肪族ポリアミン化合物や、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、ベンジジン、4,4'-ビス(o-トルイジン)、4,4'-チオジアニリン、o-フェニレンジアミン、ジアニジン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-m-フェニレンジアミン等のポリアミン化合物が挙げられる。これらのアミン化合物と

グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートあるいはアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドを公知の方法により反応させることにより目的とする化合物を得ることができる。

【0056】(4)カルボキシル基を有する化合物とグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートを反応させたもの。

【0057】カルボキシル基含有化合物としては、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、チオリンゴ酸、ラセミ酸、クエン酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ダイマー酸、トリメリット酸、未加硫ゴムのカルボキシ変性物等が挙げられる。

【0058】これらカルボキシル基を有する化合物は公知の方法によりグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートと反応させて目的とする化合物を得ることができる。

【0059】(5)ウレタンアクリレート類

グリセリンジアクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンアプレポリマー、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンアプレポリマー等が挙げられる。

【0060】上記の1分子中にエチレン性不飽和二重結合を2個以上有する化合物はそれぞれ単独でも使用できるし、2種以上を混合して使用することもできる。

【0061】熱により重合を行う場合には、過酸化アセチル、過酸化クミル、過酸化tert-ブチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸カリウム、ペルオキシ炭酸ジイソプロピル、テトラリンヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、過酢酸tert-ブチル、過安息香酸tert-ブチルなどの過酸化化合物、2,2'-アゾビスプロパン、1,1'-アゾ(メチルエチル)ジアセテート、2,2'-アゾビスイソプロピルアミド、2,2'-アゾビスイソプロピルニトリルなどのアゾ化合物やベンゼンスルホニルアジド、1,4-ビス(ペンタメチレン)-2-テトラゼンなどが、ラジカル発生剤として用いられる。

【0062】光により重合を行う場合には、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのアセトフェノン系化合物、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイドなどのベンゾフェノン系化合物、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントンなどのチオキサントン系化合物、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4,4'-ビスジエチルア

ミノベンゾフェノン、4,4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)などのアミン系化合物や、ベンジル、カンファーキノン、2-エチルアンストラキノン、9,10-フェナンスレンキノンなどがラジカル発生剤として用いられる。

【0063】光熱変換物質としては、光を吸収して熱に変換する物質であれば、特に限定されるものではなく、例えばカーボンブラック、アニリンブラック、シアニンブラックなどの黒色顔料、フタロシアニン、ナフトロシアニン系の緑色顔料、カーボングラファイト、鉄粉、ジアミン系金属錯体、ジチオール系金属錯体、フェノールチオール系金属錯体、メルカプトフェノール系金属錯体、アリールアルミニウム金属塩類、結晶水含有無機化合物、硫酸銅、硫化クロム、珪酸塩化合物や、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化タングステンなどの金属酸化物、これらの金属の水酸化物、硫酸塩、さらにビスマス、スズ、テルル、鉄、アルミの金属粉などの添加剤を添加することが好ましい。

【0064】これらのなかでも、光熱変換率、経済性および取り扱い性の面から、カーボンブラックが好ましい。

【0065】また上記の物質以外に、赤外線または近赤外線を吸収する染料も、光熱変換物質として好ましく使用される。

【0066】これら染料としては400nm~1200nmの範囲に極大吸収波長を有する全ての染料が使用できるが、好ましい染料としては、シアニン系、フタロシアニン系、フタロシアニン金属錯体系、ナフトロシアニン系、ナフトロシアニン金属錯体系、ジチオール金属錯体系、ナフトキノ系、アントラキノ系、インドフェノール系、インドアニリン系、ビリリウム系およびチオビリリウム系、スクワリリウム系、クロコニウム系、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、トリフェニルメタンフタリド系、トリアリルメタン系、フェノチアジン系、フェノキサジン系、フルオラン系、チオフルオラン系、キサントゲン系、インドリルフタリド系、スピロピラン系、アザフタリド系、クロメノピラゾール系、ロイコオーラミン系、ローダミンラクタム系、キナゾリン系、ジアザキサントゲン系、ビスラクトン系、フルオレノン系、モノアゾ系、ケトンイミン系、ジズアゾ系、メチン系、オキサジン系、ニグロシン系、ビスアゾ系、ビスアゾスチルベン系、ビスアゾオキサジアゾール系、ビスアゾフルオレノン系、ビスアゾヒドロキシペリノン系、アゾクロム錯塩系、トリスアゾトリフェニルアミン系、チオインジゴ系、ペリレン系、ニトロソ系、1:2型金属錯塩系、分子間型CT系、キノリン系、キノフタロン系、フルキド系の酸性染料、塩基性染料、色素、油溶性染料や、トリフェニルメタン系ロイコ色素、カチオン染料、アゾ系分散染料、ベンゾチオピラン系スピロピラ

ン、3,9-ジプロモアントロン、インダンスロン、フェノールフタレイン、スルホフタレイン、エチルバイオレット、メチルオレンジ、フルオレッセイン、メチルビオロゲン、メチレンブルー、ジムロスベタインなどが挙げられる。

【0067】これらのなかでも、エレクトロニクス用や記録用の色素で、最大吸収波長が700nm〜900nmの範囲にある、シアニン系色素、アズレニウム系色素、スクアリリウム系色素、クロコニウム系色素、アゾ系分散色素、ビスアゾスチルベン系色素、ナフトキノ

系色素、アントラキノ系色素、ペリレン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン金属錯体系色素、ジチオールニッケル錯体系色素、インドアニリン金属錯体系色素、分子間型CT色素、ベンゾチオピラン系スピロピラン、ニグロシン染料などの黒色染料が好ましく使用される。

【0068】さらにこれらの染料のなかでも、モル吸光度係数の大きなものが好ましく使用される。具体的には $\epsilon=1 \times 10^4$ 以上が好ましく、より好ましくは 1×10^5 以上である。 ϵ が 1×10^4 より小さいと、感度の向上効果が発現しにくいからである。

【0069】これらの光熱変換物質は単独でも感度の向上効果はあるが、2種以上を併用して用いることによって、さらに感度を向上させることも可能である。

【0070】これらの光熱変換物質の含有量は、全感熱層組成物に対して2〜70重量%が好ましく、より好ましくは5〜60重量%である。2重量%よりも少ない場合には感度の向上効果が見られず、70重量%よりも多い場合には印刷版の耐刷性が低下しやすい。

【0071】さらに前記感熱層には、防腐剤、ハレーション防止染料、消泡剤、帯電防止剤、分散剤、乳化剤、界面活性剤などの添加剤を適宜含有させても良い。

【0072】特に塗工性を向上させるために、フッ素系界面活性剤を添加することは好ましい。これらの添加剤の含有量は、通常全感熱層組成物に対して10重量%以下である。

【0073】さらに場合によっては、上層の付加型シリコーンゴム層との接着性を向上させるために、シリカ粉末や、表面を(メタ)アクリロイル基やアシル基含有シランカップリング剤で処理した疎水性シリカ粉末を、全感熱層組成物に対して20重量%以下の量で添加しても良い。

【0074】上記の感熱層を形成するための組成物は、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジオキサン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリ

ール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ジアセトンアルコール、ベンジルアルコール、酢酸ブチル、乳酸エチルなどの適当な有機溶剤に溶解させることによって組成物溶液として調製される。かかる組成物溶液を基板上に均一に塗布し必要な温度で必要な時間乾燥することにより、感熱層が形成される。これらの乾燥温度は熱分解性化合物であるヒドラジン化合物が分解しない範囲で行う必要がある。

【0075】感熱層の膜厚は0.1g/m²から10g/m²が好ましく、より好ましくは0.2g/m²から5g/m²である。膜厚が0.1g/m²よりも薄い場合は耐刷性が低下し易く、また10g/m²よりも厚いと、経済的に不利である。

【0076】また、感熱層は塗膜形成性の点からガラス転移温度は50℃以下が好ましい。

【0077】この印刷版の基板としては、寸法的に安定な板状物が用いられる。このような寸法的に安定な板状物としては、従来印刷版の基板として使用されたものが含まれ、それらを好適に使用することが出来る。かかる基板としては、紙、プラスチック(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど)、亜鉛、銅などのような金属板、例えばセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテート、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネイト、ポリビニルアセテートなどのようなプラスチックフィルム、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれる。これらの基板のうち、アルミニウム板は寸法安定性に優れており、しかも安価であるので特に好ましい。また、軽印刷用の基板として用いられている、ポリエチレンテレフタレートフィルムも好ましく使用される。

【0078】本発明で使用する直描型水なし平版印刷版は、基板と感熱層との接着を強固にするため、プライマー層を用いても良い。本発明で使用する直描型水なし平版印刷版原版のプライマー層は、次の条件を満たすことが必要である。すなわち、基板と感熱層とを良く接着し、経時において安定であること、さらに現像液の溶剤に対する耐性がよいことである。このような条件を満たすものとして、特公昭61-54219号公報に示されるようなエポキシ樹脂を含むものの他、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、メラニン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、レゾール樹脂、ポリエーテル樹脂、エポキシフェノール尿素樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ミルクガゼイン、ゼラチンなどを使用することができる。これらの樹脂は単独あるいは二種以上混合して用いることができる。

【0079】また感熱層と類似の組成物を光または熱硬化したものを使用しても良い。

【0080】これらのなかでは、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、エポキシフェノール尿素樹脂、レゾール樹脂などを単独で、あるいは二種以上混合して用いることが好ましい。

【0081】これらのポリマーの含有量は全プライマー層の組成物に対して、20～98重量%が好ましく、より好ましくは40～95重量%である。

【0082】また、プライマー層中には溶剤耐性を付与するために架橋剤を含有させることが好ましい。

【0083】架橋剤としては、上記の樹脂、例えばエポキシ樹脂とアミノ樹脂（尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂など）の組み合わせでも可能であるが、それ以上にイソシアネート化合物と水酸基含有化合物に組み合わせも可能である。

【0084】そのようなイソシアネート化合物としては、例えばパラフェニレンジイソシアネート、イソシアネート化合物をメチルエチルケトオキシム、フェノール、ε-カプロラクタムなどでブロックしたブロックドイソシアネートも同様に使用できる。

【0085】これらのイソシアネート化合物と反応できる、水酸基を有する化合物としては例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、レゾール樹脂、水酸基含有ポリウレタン、アクリル樹脂、水酸基含有モノマーまたはオリゴマーが挙げられる。

【0086】これらの架橋剤の含有量は全プライマー層組成物に対して20～70重量%が好ましく、より好ましくは30～60重量%である。

【0087】さらにこれらの反応を促進する触媒として酸や有機スズ化合物などを添加したり、塗工性を改良する目的で、界面活性剤を添加することも任意である。

【0088】上記のプライマー層を形成するための組成物は、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジオキサンなどの適当な有機溶剤に溶解させることによって組成物溶液として調達される。かかる組成物溶液を基板上に均一に塗布し必要な温度で必要な時間加熱することにより、プライマー層は形成される。

【0089】プライマー層の厚さは被膜層にして0.5～50 g/m²が好ましく、より好ましくは1～10 g/m²である。厚さが0.5 g/m²よりもうすいと基板表面の形態欠陥および化学的悪影響の遮断効果があり、50 g/m²よりも厚いと経済的見地から不利となるので上記の範囲が好ましい。

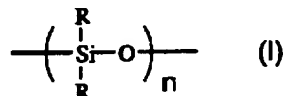
【0090】最上層のシリコンゴム層としては、従来の水なし平版のシリコン組成物が全て使用できる。

【0091】このようなシリコンゴム層は線状オルガノポリシロキサン（好ましくはジメチルポリシロキサ

ン）をまばらに架橋することにより得られるものであり、代表的なシリコンゴム層は、次式（I）に示されるような繰り返し単位を有するものである。

【0092】

【化1】



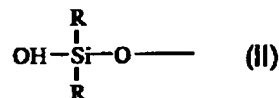
- 10 （ここでnは2以上の整数である。Rは炭素数1～10のアルキル、アリール、あるいはシアノアルキル基である。全体のRの40%以下がビニル、フェニル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化フェニルであり、Rの60%以上がメチル基であるものが好ましい。また鎖末端もしくは側鎖の形で分子鎖中に少なくとも一つ以上の水酸基を有する。）

本発明の印刷版に適用するシリコンゴム層の場合には次に示すような縮合型の架橋を行うシリコンゴム（RTV、LTVシリコンゴム）を用いることができる。

- 20 このようなシリコンゴムとしてはオルガノポリシロキサン鎖のRの一部がHに置換されたものが使用できるが、通常（II）と（III）、（IV）で表される末端基どうしの縮合によって架橋される。これにさらに過剰の架橋剤を存在させる場合もある。

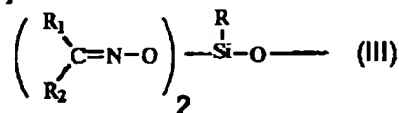
【0093】

【化2】

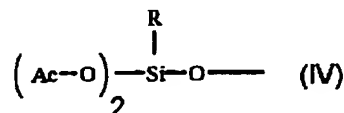


30

【化3】



【化4】



40

（ここでRは式（I）で説明したRと同様であり、R₁、R₂は1価の低級アルキル基であり、Acはアセチル基である。）

このような縮合型の架橋を行うシリコンゴムには、スズ、亜鉛、鉛、カルシウム、マンガンなどの金属カルボン酸塩、例えばラウリン酸ジブチルスズ、スズ（II）オクトエート、ナフテン酸塩など、あるいは塩化白金酸のような触媒が添加される。

【0094】これらの組成物の他に、アルケニルトリアルコキシシランなどの公知の接着性付与剤を添加するこ

とや、縮合型シリコンゴム層の組成物である水酸基含有オルガノポリシロキサン、加水分解性官能基含有シラン（もしくはシロキサン）を添加することも任意であり、またゴム強度を向上させる目的で、シリカなどの公知充填剤を添加することも任意である。

【0095】さらに、本発明においては、上述の縮合型シリコンゴムの他に、付加型のシリコンゴムを用い*

(1) 1分子中にケイ素原子に直接結合したアルケニル基（好ましくはビニル基）を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン 100重量部

(2) 1分子中に少なくともSiH基を2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.1~1000重量部

(3) 付加触媒

成分(1)のアルケニル基は分子鎖末端、中間のいずれにあっても良く、アルケニル基以外の有機基としては置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基である。成分(1)は水酸基を微量有していてもよい。成分(2)は成分(1)と反応してシリコンゴム層を形成するが、感熱層に対する接着性の付与の役割を果たす。成分(2)の水素基は分子鎖末端、中間のいずれにあってもよく、水素以外の有機基としては成分(1)と同様のものから選ばれる。成分(1)と成分(2)の有機基はインキ反発性の向上の点で総じて基数の60%以上がメチル基であることが好ましい。成分(1)および(2)の分子構造は直鎖状、環状、分枝状のいずれでもよく、どちらか少なくとも一方の分子量が1000を超えることがゴム物性の面で好ましく、さらに成分(2)の分子量が1000を超えることが好ましい。成分(1)としては、 α 、 ω -ジビニルポリジメチルシロキサン、両末端メチル基の（メチルビニルシロキサン）（ジメチルシロキサン）共重合体などが例示され、成分(2)としては、両末端水素基のポリジメチルシロキサン、 α 、 ω -ジメチルポリメチルハイドロジェンシロキサン、両末端メチル基の（メチルハイドロジェンシロキサン）（ジメチルシロキサン）共重合体、環状ポリメチルハイドロジェンシロキサンなどが例示される。成分(3)の付加触媒は、公知のもののなかから任意に選ばれるが、特に白金系の化合物が好ましく、白金単体、塩化白金、塩化白金酸、オレフィン配位白金などが例示される。これらの組成物の硬化速度を制御する目的で、テトラシクロ（メチルビニル）シロキサンなどのビニル基含有のオルガノポリシロキサン、炭素-炭素三重結合含有のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの架橋抑制剤を添加することも可能である。これらの組成物は、3成分を混合した時点において付加反応が起き、硬化が始まるが、硬化速度は反応温度が高くなるに従い急激に大きくなる特徴を有する。故に組成物のゴム化までのポットライフを長くし、かつ感熱層上での硬化時間を短くする目的で、組成物の硬化条件は、基板、感熱層の特性が変わらない範囲の温度条件で、かつ完全に※50

することも可能である。

【0096】付加型のシリコンゴムとしては、下記に示すようにSi-H結合を有するハイドロジェンポリシロキサンとCH=CH結合を有するビニルポリシロキサンを白金系の触媒で架橋硬化させたものが好ましく用いられる。

【0097】

(1) 1分子中にケイ素原子に直接結合したアルケニル基（好ましくはビニル基）を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン 100重量部

(2) 1分子中に少なくともSiH基を2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.1~1000重量部

0.00001~10重量部

※硬化するまで高温に保持しておくことが、感熱層との接着力の安定性の面で好ましい。

【0098】これらの組成物の他に、感熱層との接着性を向上させる目的で前述の公知のシランカップリング剤を添加することも有効である。

【0099】これ以外にも、縮合型シリコンゴム層の組成物である水酸基含有オルガノポリシロキサン、加水分解性官能基含有シラン（もしくはシロキサン）を添加することも任意であり、またゴム強度を向上させる目的で、シリカなどの公知の充填剤を添加させることも任意である。

【0100】これら、シリコンゴム層の膜厚は0.5~50g/m²が好ましく、さらに好ましくは0.5~10g/m²である。膜厚が0.5g/m²よりも小さい場合には、印刷版のインキ反発性が低下しやすく、50g/m²よりも大きい場合には、経済的見地から不利である。

【0101】以上説明されたように構成された水なし平版印刷版の表面のシリコンゴム層を保護するなどの目的で、シリコンゴム層の表面にブレンまたは凹凸処理した薄い保護フィルムをラミネートしたり、特開平5-323588号公報に記載の現像溶媒に溶解するような、ポリマー塗膜を形成することも可能である。

【0102】特に、保護フィルムをラミネートした場合には、保護フィルム上からレーザー露光を行い、その後保護フィルムを剥離することによって印刷版上にパターンを形成する、いわゆる剥離現像を行うことによって印刷版を形成することも可能である。

【0103】本発明における水なし平版印刷版の製造方法について説明する。基板上にリバースロールコーター、エアナイフコーター、メーヤバーコーターなどの通常コーターあるいはホエーラーのような回転塗布装置を用い、必要に応じてプライマー層組成物を100~300℃で数分間熱硬化した後、感熱層組成物塗液を塗布、50~180℃で数分間熱硬化、または光硬化し、シリコンゴム層組成物塗液を塗布、50~200℃の温度で数分間処理してゴム硬化させて形成する。その後、必要に応じて保護フィルムをラミネートするか、あるいは

保護層を形成する。

【0104】その後必要に応じ、版を加熱したり、光照射し感光層の硬化および感光層とシリコンゴム層の接着力を向上させる。

【0105】このようにして得られた直描型水なし平版印刷版原版を、保護フィルムを剥離してから、または保護フィルム上からレーザー光で画像上に露光する。

【0106】露光には通常レーザー光が使用されるが、この時の光源としては発信波長が300nm～1500nmの範囲にあるArイオンレーザー、Krイオンレーザー、He-Neレーザー、He-Cdレーザー、ルビーレーザー、ガラスレーザー、半導体レーザー、YAGレーザー、チタンサファイアレーザー、色素レーザー、窒素レーザー、金属蒸気レーザーなどの種類のレーザーが使用できる。なかでも半導体レーザーは、近年の技術的進歩により、小型化し、経済的にも他のレーザー光源よりも有利であるので好ましい。

【0107】上記の方法で露光された直描型水なし平版印刷版は、必要に応じて剥離現像、または通常の溶剤現像処理される。

【0108】本発明で用いられる現像液としては、例えば水や、水に下記の極性溶媒を添加したものや、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、「アイソパー-E、G、H」（エクソン化学製イソパラフィン系炭化水素の商品名）、ガソリン、灯油など）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレンなど）、ハロゲン化炭化水素類（トリクレンなど）など少なくとも1種類以上の混合溶媒に下記の極性溶媒を少なくとも1種類添加したものが好ましく用いられる。

【0109】アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、3-メチル1,3-ブタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオールなど）

エーテル類（エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコール-2-エチルヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピ-

プライマー層組成

(a) ポリウレタン樹脂（サンブレンLQ-T1331、三洋化成工業（株）製

）

*レングリコールモノメチルエーテル、モノグリウム、ジグリウム、トリグリウム、テトラグリウム、ジオキサン、テトラヒドロフランなど）

エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなど）

カルボン酸（2-エチル酢酸、カプロン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、カプリン酸、オレイン酸、ラウリン酸など）。

【0110】また上記の現像液組成には、公知の界面活性剤を添加することも自由に行われる。また、さらにアルカリ剤、例えば炭酸ナトリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジグリコールアミン、モノグリコールアミン、トリエタノールアミン、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化カリウム、ホウ酸ナトリウムなどを添加することもできる。

【0111】また、これらの現像液にはクリスタルバイオレット、ビクトリアビュアブルー、アストラゾンレッドなど公知の塩基性染料、酸性染料、油溶性染料を添加して、現像と同時に画像部の染色化を行い検版性の向上をはかることができる。

【0112】現像する際には、これらの現像液を不織布、脱脂綿、布、スポンジなどに含浸させて版面を拭き取ることによって、現像することができる。

【0113】また、現像には 特開昭63-163357に記載されているような自動現像記を用い、上記の現像液で版面を処理した後に水道水などでシャワーしながら回転ブラシで版面を擦ることによって、好適に現像することができる。

【0114】上記の現像液に代えて、温水や水蒸気を版面に噴射することによっても現像が可能である。

【0115】得られた刷版は、版面の保護などから紙、各種プラスチックフィルムをラミネートしたり、版面保護コーティングを行ってもよい。

【0116】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

40 【0117】実施例1

厚さ0.15mmの脱脂したアルミ板上に下記の組成からなるプライマー液をバーコーターを用いて塗布し、180℃で2分間乾燥し、膜厚4g/m²のプライマー層を塗布した。

【0118】

(11)

特開平11-227352

19

20

(b) ブロックドイシシアネート (タケネートB830、武田薬品(株)製)

35重量部

(c) エポキシ・フェノール・尿素樹脂 (SJ9372、関西ペイント(株)製)

8重量部

(d) ジメチルホルムアミド。

900重量部

続いてこの上に下記の感熱層組成物をバーコーターを用いて塗布し、90℃で3分間乾燥し、膜厚1g/m²の*

*感熱層を設けた。

感熱層組成

(a) カーボンブラック分散アクリル樹脂

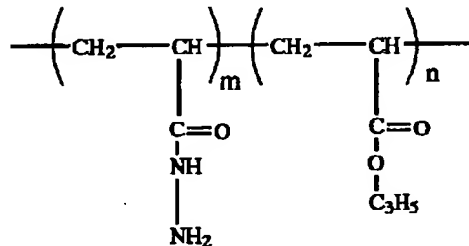
30重量部

(内カーボンブラック15重量部)

(b) ヒドラゾ基を有するアクリル系樹脂

50重量部

【化5】



(MW=50000 m:n=30:70)

(c) デナコールEX512 (ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ナガセ化成工業(株)製)

5重量部

(d) テトラヒドロフラン

200重量部

(e) ジメチルホルムアミド

500重量部

(f) メチルイソブチルケトン

200重量部

続いてこの上に下記の組成を有するシリコンゴム層組成物をバーコーターを用いて塗布し、露点30℃、1230

※ーンゴム層を設けた。

【0119】

5℃で2分間湿熱硬化乾燥し、膜厚2g/m²のシリコ ※

シリコンゴム層組成

(a) ポリジメチルシロキサン (分子量約25,000、末端水酸基)

100重量部

(b) ビニルトリ (メチルエチルケトオキシム) シラン

10重量部

(c) “アイソパーE” (エクソン化学(株)製)

900重量部

上記のようにして得られた積層板に、厚さ8μmのポリエステルフィルム“ルミラー” (東レ(株)製) をカレンダーローラーを用いてラミネートし、直描型水なし平版印刷版原版を得た。

★力を、(a) 350mW、(b) 300mW、(c) 250mW、(d) 200mW、(e) 150mWに変化させ露光した。

40 【0121】 続いて上記露光済みの版を、TWL-11

【0120】この後、この印刷版原版の“ルミラー”を剥離し、X-Yテーブルに装着した半導体レーザー (OPC-A001-mm-FC、出力0.75W、波長780nm、OPTO POWER CORPORATION製) を用いて、ビーム直径20μm、露光時間10μsで、パルス露光を行った。この際、レーザーの出★

60 (東レ(株)製、水なし平版印刷版の現像機) を用いて60cm/minの速度で現像を行った。ここで前処理液としては、液温は40℃で以下の組成を有する液を用いた。

【0122】

(a) ポリアプロピレングリコール (分子量200)

95重量部

(b) 水

5重量部

また、現像液としては水を用い液温は25℃とした。染 ☆5℃とした。

色液としては、以下の組成を有する液を用い、液温は2☆50 【0123】

21

- (a) C. I. Basic Blue 1 染料
 (b) ブチルカルビトール
 (c) 2-エチルヘキシル硫酸ナトリウム
 (d) シリコン系消泡剤
 (e) 水

この現像後の版の評価は、50倍のルーペで、画線部の感熱層表面状態と画線部/非画線部の境界の状態を観察し、境界がシャープで画線部のシリコンゴム層がフリンジがなく剥離できている場合を○、境界がノコギリ刃状でシリコンゴムのフリンジの見られる場合を△とし、シリコンゴム層が剥離されていない場合は×とした。

【0124】次にハンドローラーで水なし平版用インキ (Waterless S、ザ・インテック (株) 製、赤) を、版面全面に展開して、感度を調べた。

【0125】露光条件 (a) ~ (e) の版面を観察し、均一にインキが画線部に着肉している場合を○、不均一にインキが画線部に着肉している場合を△、全くインキが画線部に着肉しない、もしくはシリコンゴム層が剥離できている場合を×とした。尚、ここで言う版の感度とは、露光条件 (a) ~ (e) に変更したなかで、レーザーの出力が小さい条件でもシリコンゴム層が剥離されインキが均一に着肉するものが感度が高いことを示し、そのエネルギー値で表す。結果を表1に示す。なお、以下の実施例2~10および比較例1~5の結果も*

- (a) カーボンブラック
 (b) ニトロセルロース
 (c) エポキシ樹脂
 (d) メラミン樹脂
 (e) ジメチルホルムアミド
 (f) メチルイソブチルケトン

比較例3

比較例2において、感熱層中のニトロセルロース、エポキシ樹脂およびメラミン樹脂の配合量を以下の組成に変※

- (a) カーボンブラック
 (b) ニトロセルロース
 (c) エポキシ樹脂
 (d) メラミン樹脂
 (e) ジメチルホルムアミド
 (f) メチルイソブチルケトン

比較例4

比較例2において、感熱層中のニトロセルロース、エポキシ樹脂およびメラミン樹脂の配合量を以下の組成に変★

- (a) カーボンブラック
 (b) ニトロセルロース
 (c) エポキシ樹脂
 (d) メラミン樹脂
 (e) ジメチルホルムアミド
 (f) メチルイソブチルケトン

実施例2

22

- 0.2重量部
 5重量部
 0.3重量部
 0.0005重量部
 95重量部

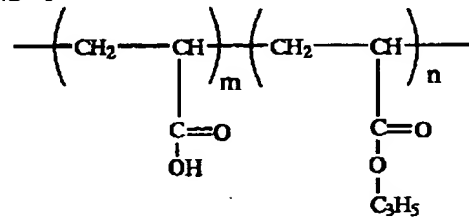
*同様に示される。

【0126】比較例1

実施例1の感熱層組成中の (b) 樹脂をヒドロソ基を含有しない以下の樹脂に変更した以外は実施例1と同様に版を作製し評価した。

【0127】

【化6】



(MW=50000 m:n=30:70)

比較例2

実施例1において、感熱層組成を以下のものに変更した以外は全て同様に版材を作製し評価した。

【0128】

- 15重量部
 36重量部
 25重量部
 24重量部
 100重量部
 800重量部

※更した以外は全て同様に版材を作製し評価した。

【0129】

- 15重量部
 56重量部
 15重量部
 14重量部
 100重量部
 800重量部

★更した以外は全て同様に版材を作製し評価した。

【0130】

- 15重量部
 16重量部
 35重量部
 34重量部
 100重量部
 800重量部

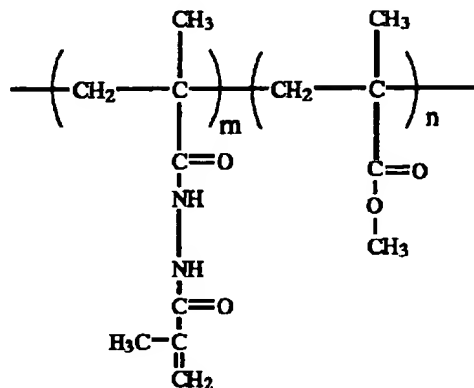
☆50☆実施例1のプライマー層上に下記の感熱層組成物をバー

コーターを用いて塗布し、90℃で3分間乾燥し、膜厚* * 1 g/m² の感熱層を設けた。

感熱層組成

- (a) カーボンブラック分散アクリル樹脂 30重量部
(内カーボンブラック15重量部)
(b) ヒドラゾ基を有するアクリル系樹脂 50重量部

【化7】



(MW=40000 m : n=20 : 80)

- (c) デナコールEX512 (ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ナガセ化成工業(株)製) 10重量部
(d) テトラヒドロフラン 200重量部
(e) ジメチルホルムアミド 500重量部
(f) メチルイソブチルケトン 200重量部

続いてこの上に下記の組成を有するシリコーンゴム層組 ※硬化し、膜厚2 g/m² のシリコーンゴム層を設けた。
成物をバーコーターを用いて塗布し、125℃で2分間※ 【0131】

シリコーンゴム層組成

- (a) ビニル基含有ポリシロキサン (末端水酸基) 90重量部
(b) ハイドロジェンポリシロキサン 8重量部
(c) 重合禁止剤 2重量部
(d) 触媒 5重量部
(e) “アイソパーE” (エクソン化学(株)製)。 900重量部

上記のようにして得られた積層板に、厚さ8 μmのポリエステルフィルム“ルミラー”(東レ(株)製)をカレンダーローラーを用いてラミネートし、直描型水なし平版印刷版原版を得た。現像および評価は実施例1と同様に行った。

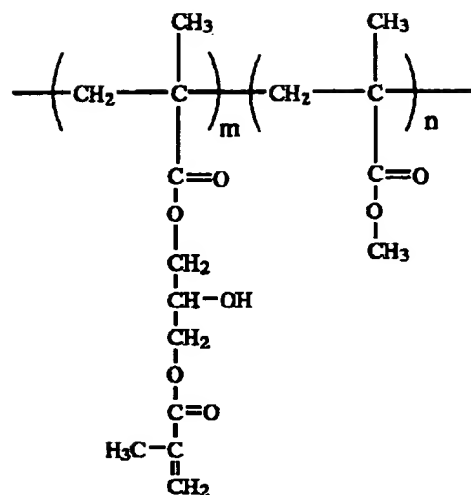
【0132】比較例5

★

★実施例2の感熱組成中の(b)樹脂をヒドラゾ基を有さないアクリル系樹脂に変更した以外は実施例2と同様に版を作成し、評価した。

【0133】

【化8】



(MW=50000 m:n=20:80)

実施例3

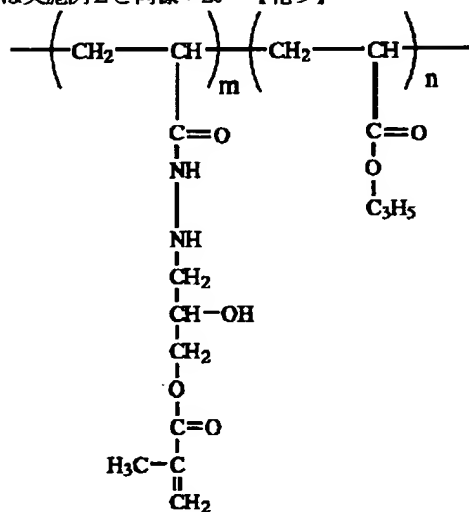
*に版を作製し、評価した。

実施例2の感熱層組成中のヒドロゾ基を有するアクリル

【0134】

系樹脂を以下の樹脂に変更した以外は実施例2と同様*20

【化9】



(MW=22000 m:n=35:75)

実施例4

※同様に版を作製し評価した。

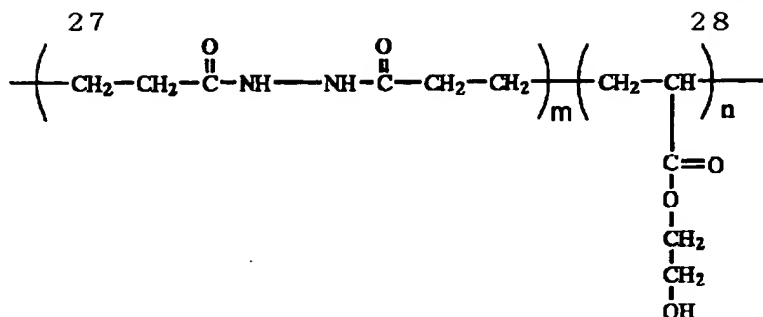
実施例1の感熱組成中の(b)のヒドロゾ基を有するア

40 【0135】

クリル系樹脂を以下の樹脂に変更した以外は実施例1と※

【化10】

特開平11-227352



(MW=20000 m:n=15:85)

实施例5

* 80℃で2分間乾燥し、膜厚4 g/m² のプライマー層

厚さ0.15mmの脱脂したアルミ板上に下記の組成かを塗布した。

らなるプライマー液をバーコーターを用いて塗布し、1* 【0136】

プライマー層組成

(a) ポリウレタン樹脂 (サンブレン LQ-T1331、三洋化成工業 (株) 製)

90重量部

(b) ブロックドイシシアネート (タケネート B830、武田薬品 (株) 製)

35 重量部

(c) エポキシ・フェノール・尿素樹脂 (SJ9372、関西ペイント(株)製)

8 重量部

(d) 酸化チタン

10 重量部

(e) ジメチルホルムアミド。

900重量部

続いてこの上に下記の感熱層組成物をバーコーターを用 ※感熱層を設けた。

いて塗布し、90℃で3分間乾燥し、膜厚1 g/m² の※

感熱層組成

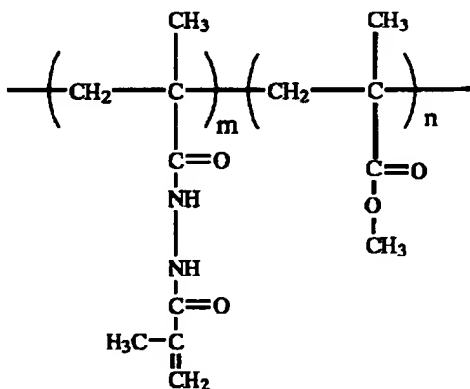
(a) 赤外線吸収色素 (KAYASORB IR-820 (B)、日本化薬(株)製) 10重量部

10 重量部

(b) ヒドラゾ基を有するアクリル系樹脂

85 重量部

【化1 1】



(MW=4 0 0 0 0 m : n = 2 0 : 8 0)

(c) デナコールEX512 (ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ナガセ化成工業(株)製) 5重量部

5 重量部

(d) テトラヒドロフラン

200重量部

(e) ジメチルホルムアミド

500重量部

(f) メチルイソブチルケトン

200重量部

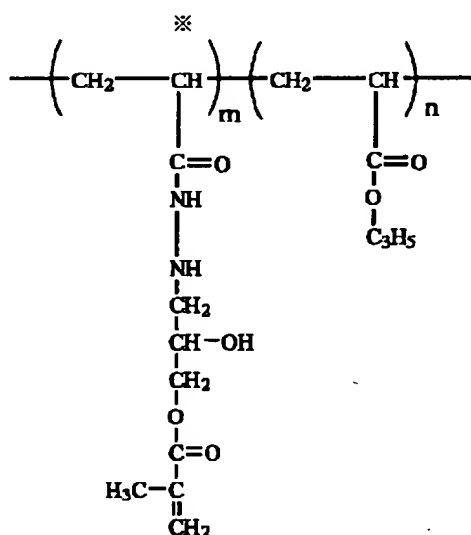
続いてこの上に下記の組成を有するシリコーンゴム層組 *硬化し、膜厚2g/m²のシリコーンゴム層を設けた。
成物をバーコーターを用いて塗布し、125℃で2分間* 【0137】

シリコーンゴム層組成

- | | |
|----------------------------|--------|
| (a) ビニル基含有ポリシロキサン (末端水酸基) | 90重量部 |
| (b) ハイドロジェンポリシロキサン | 8重量部 |
| (c) 重合禁止剤 | 2重量部 |
| (d) 触媒 | 5重量部 |
| (e) “アイソパーE” (エクソン化学(株)製)。 | 900重量部 |

上記のようにして得られた積層板に、厚さ8μmのポリ ※実施例5の感熱組成中の(b)樹脂を以下のヒドラゾ基
プロピレンフィルム“トレファン”(東レ(株)製)を 10を有するアクリル系樹脂に変更した以外は実施例5と同
カレンダーローラーを用いてラミネートし、直描型水な 様に版を作製し評価した。
し平版印刷版原版を得た。現像および評価は実施例1と 【0139】
同様に行った。 【化12】

【0138】実施例6



(MW=22000 m:n=35:75)

実施例7

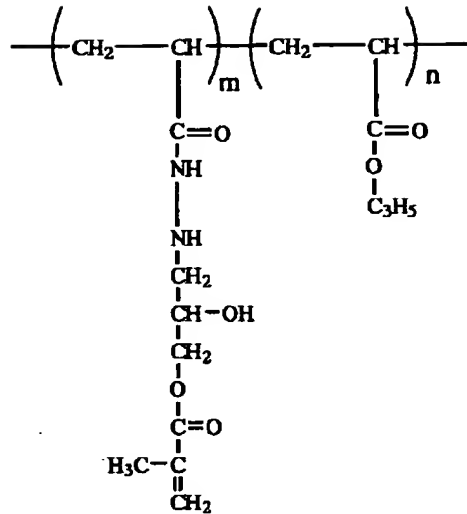
★同様に版を作製し評価した。

実施例5の感熱組成を以下に変更した以外は実施例5と★ 【0140】

感熱層組成

- | | |
|--|-------|
| (a) 赤外線吸収色素 (KAYASORB IR-820 (B)、日本化薬(株)製) | 10重量部 |
| (b) ヒドラゾ基を有するアクリル系樹脂 | 60重量部 |

【化13】



(MW=22000 m:n=35:75)

(c) ポリウレタン (サンブレイン B-465、固形分30%、三洋化成(株)製) 83重量部

(d) デナコール EX512 (ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ナガセ化成工業(株)製) 5重量部

(e) テトラヒドロフラン 200重量部

(f) ジメチルホルムアミド 500重量部

(g) メチルイソブチルケトン 200重量部

実施例8

* 同様に版を作成し評価した。

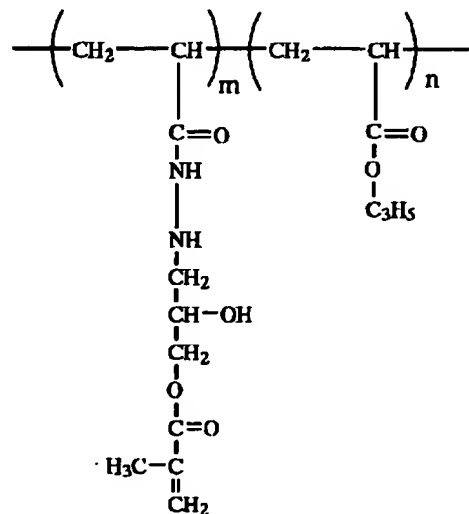
実施例7の感熱組成を以下に変更した以外は実施例7と* 【0141】

感熱層組成

(a) 赤外線吸収色素 (KAYASORB IR-820 (B)、日本化薬(株)製) 10重量部

(b) ヒドラゾ基を有するアクリル系樹脂 35重量部

【化14】



(MW=22000 m:n=35:75)

(18)

特開平11-227352

33

34

(c) ポリウレタン (サンブレイン B-465、固形分30%、三洋化成(株)製) 170重量部

(d) デナコール EX512 (ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ナガセ化成工業(株)製) 5重量部

(e) テトラヒドロフラン 200重量部

(f) ジメチルホルムアミド 500重量部

(g) メチルイソブチルケトン 200重量部

実施例9

*同様に版を作成し評価した。

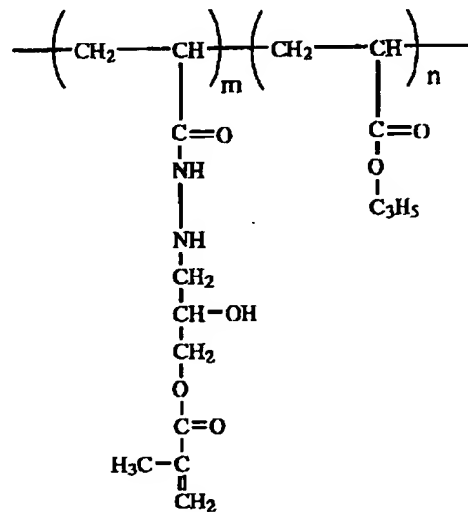
実施例7の感熱組成を以下に変更した以外は実施例7と* 【0142】

感熱層組成

(a) 赤外線吸収色素 (KAYASORB IR-820 (B)、日本化薬(株)製) 10重量部

(b) ヒドラゾ基を有するアクリル系樹脂 15重量部

【化15】



(MW=22000 m:n=35:75)

(c) ポリウレタン (サンブレイン B-465、固形分30%、三洋化成(株)製) 233重量部

(d) デナコール EX512 (ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ナガセ化成工業(株)製) 5重量部

(e) テトラヒドロフラン 200重量部

(f) ジメチルホルムアミド 500重量部

(g) メチルイソブチルケトン 200重量部

実施例10

40※同様に版を作製し評価した。

実施例5の感熱組成を以下に変更した以外は実施例5と※ 【0143】

感熱層組成

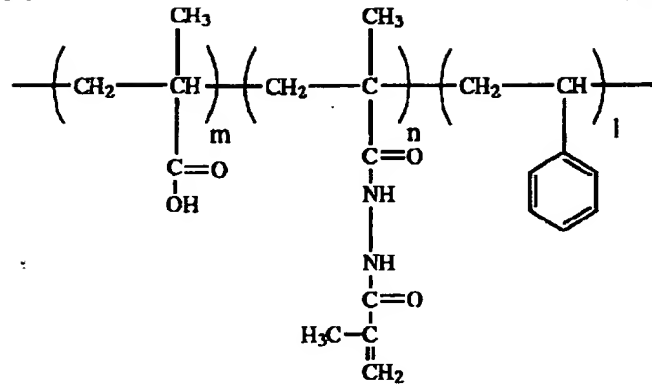
(a) 赤外線吸収色素 (KAYASORB IR-820 (B)、日本化薬(株)製) 10重量部

(b) ヒドラゾ基を有するアクリル系樹脂 40重量部

【化16】

35

36



(MW=40000 m:n:l=10:10:80)

(c) ポリウレタン (サンブレイン IB-465、固形分30%、三洋化成(株)製) 150重量部

(d) デナコール EX512 (ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ナガセ化成工業(株)製) 5重量部

(e) テトラヒドロフラン 40重量部

(f) ジメチルホルムアミド 40重量部

(g) メチルイソブチルケトン 20重量部

以上の結果より感熱層を構成する化合物の分子内にヒドラゾ基を有する化合物を含む版は、ニトロセルロースを含有する版と比較し、画線部/非画線部のエッジがシャ*

*ーアで、しかも感度が高い。

【0144】

【表1】

	感熱層の主要組成物				感度						画線/非画線部の境界状態					
	ヒトラゾ誘導化合物	その他リマ	アクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂
実施例	化合物	化合物	化合物	化合物	化合物	化合物	化合物	化合物	化合物	化合物	化合物	化合物	化合物	化合物	化合物	化合物
1	化合物 A	化合物 A	化合物 A	化合物 A	化合物 A	化合物 A	化合物 A	化合物 A	化合物 A	化合物 A	化合物 A	化合物 A	化合物 A	化合物 A	化合物 A	化合物 A
2	化合物 C	化合物 C	化合物 C	化合物 C	化合物 C	化合物 C	化合物 C	化合物 C	化合物 C	化合物 C	化合物 C	化合物 C	化合物 C	化合物 C	化合物 C	化合物 C
3	化合物 E	化合物 E	化合物 E	化合物 E	化合物 E	化合物 E	化合物 E	化合物 E	化合物 E	化合物 E	化合物 E	化合物 E	化合物 E	化合物 E	化合物 E	化合物 E
4	化合物 F	化合物 F	化合物 F	化合物 F	化合物 F	化合物 F	化合物 F	化合物 F	化合物 F	化合物 F	化合物 F	化合物 F	化合物 F	化合物 F	化合物 F	化合物 F
5	化合物 C	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
6	化合物 E	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
7	化合物 E	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂
8	化合物 E	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂
9	化合物 E	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂
10	化合物 G	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂	ポリアクリル樹脂
11	なし	化合物 B/アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂
12	なし	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂
13	なし	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂
14	なし	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂
15	なし	化合物 D	化合物 D	化合物 D	化合物 D	化合物 D	化合物 D	化合物 D	化合物 D	化合物 D	化合物 D	化合物 D	化合物 D	化合物 D	化合物 D	化合物 D

【0145】

【発明の効果】本発明は、感熱層を構成する化合物の分

子内にヒドラゾ基を有する化合物を含有させることによ* 40

*り、画線部/非画線部のエッジがシャープになる。さらに高感度の直描型水なし平版印刷版が得られる。